Lane Medical Library

Form- und Volum-Veränderung des Kautschuks und seine beschränkte Belastungsfähigkeit.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

z u r E r l a n g u n g d e r D o k t o r w ü r d e

der Hohen
Medizinischen Fakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
z u H e i d e l b e r g

vorgelegt von

Philipp Gramlich, Zahnarzt
aus Mannheim.

1 9 3 4

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität Heidelberg

Dekan: Prof.Dr.C.Schneider
Referent: Prof.Dr.Weissenfels

1935

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153506_0128

Geschichtliches.

Den Kautschuk haben die Eingeborenen der Länder, in denen die Euphorbiaceen, Artocapeen und Apocynaceen, vor allem aber die Gattung der Hevea brasiliensis zu finden sind, schon seit Jahrhunderten gekannt. Zum ersten Mal findet sich 1536 bei Conzalo Fernandez d'Oriedo Valsos in „Histoire general des Indes", wo über das Batosspiel, eine Art Ballspiel, der Inder berichtet wird. Aber auch andere, wie De Herrera (1601), Inan de Torquemada (1615), berichten über solche eingeborenen Spiele. 1736 erhielt die Akademie in Paris von dem französischen Gelehrten Condamine, der sich auf einer Expedition zur Messung eines Meridians in der Äquatorgegend befand, aus Quito in Südamerika eine schwärzliche, klebrige Masse zugeschickt, die bei den Eingeborenen den Namen „caoutschouc" trug. Erst 2 Jahrhunderte später wurde eine Abhandlung Condamines veröffentlicht, in der die von ihm und dem Ingenieur Fresneau in Guayana gemachten Untersuchungen über den Kautschuk und seine Verwendung bei den Eingeborenen mitgeteilt wurden. Der von Fresneau als Kautschuk liefernde Pflanze bezeichnete Baum wurde 1762 von Fuscet Aublet als Hevea guayanensis beschrieben. Roxburgh fand 1810 in Ostindien einen Kautschukbaum, Ficus elastica. Immer mehr Kautschuk liefernde Pflanzen wurden entdeckt, so die Euphorbiaceen, Moraceen, Loranthaceen, Apocynaceen, Ascepidiaceen, Campanulaceen, Kompositen und andere mehr. Obgleich die ersten Versuche Kautschuk-Plantagen anzulegen, nicht von Erfolg begleitet waren, - so wurden im Garten von Kew 1876 70 000 Samen der Hevea brasiliensis gelegt, von denen nur 3 3/4 % keimten; 1882 wurden die ersten 42 Bäume davon angepflanzt, die erbeutete Latex belief sich auf 12 englische Pfund, - so ist besonders von

Deutschland und England unentwegt an der Kultivierung der Kautschuk liefernden Pflanzen gearbeitet worden. Der Versailler Schmachfrieden, der uns den Verlust unserer deutschen Kolonien brachte, hat uns auch die Betätigung auf diesem Gebiete genommen. Bis in allerletzte Zeit vor dem Kriege ist gerade von Deutschen der Kampf um die Erkenntnis günstiger Kulturmethoden auf das Heftigste geführt worden. Die Veranlassung für eine so eingehende Beschäftigung der europäischen Zivilisation mit der Kautschukkultivierung ist in den außerordentlichen Eigenschaften des Kautschuks, der Elastizität und der geringen Abnutzungsfähigkeit zu suchen. Ganz besonders steigerte sich der Kautschukverbrauch, nachdem Goodyear 1839 die Entdeckung der Vulkanisierbarkeit des Kautschuks veröffentlichte; 1853 erfand er auch die Herstellung des Hartgummis. Nun stieg durch die vielseitige Verwendbarkeit des Kautschuks der Kautschukbedarf der Welt von Jahr zu Jahr. Kurz vor dem Kriege betrug die Kautschukproduktion nach Statistiken 100 000 Tonnen jährlich.

Das Hauptgewinnungsgebiet ist die Gegend des Amazonenstromes. Aber auch in Asien, Südamerika, Afrika und der nördlichen Hälfte von Australien werden Kautschukbäume angepflanzt. Er gerinnt aus einer ganzen Reihe von Bäumen. Die beste Ware ist der sog. Parakautschuk. Er wird gewonnen in Brasilien, Guayana, Peru, in den Plantagen von Ceylon, Kalkutta, Madras und Burma, aus dem Milchsaft der Silphonia oder Hevea, in Ostindien von der Ficus elastica, einer stattlichen Feigenart, in Sumatra von der Urceola elastica, in Afrika von den Brotfruchtbäumen und der Vahea gummifera auf Madagaskar. Außer diesen kennt man noch etwa 150 Baum- und Straucharten der Tropengegend, die Kautschuk erzeugen.

Der Kautschukgehalt im Latex ist sehr verschieden, je nach dem Alter und der Art der Pflanzen, der Bodenbeschaffenheit, der Jahreszeit und des Klimas. Gehaltsbestimmungen in dem Safte haben ergeben, daß der Kautschuk zwischen 17% und 42% schwankt. Pro Jahr liefert ein Baum durchschnittlich 12-20 kg Kautschuk.

Gewinnung der Latex.

Die Gewinnung des Milchsaftes geschieht auf zwei Methoden. Nach der einen Methode, bei Bäumen mit ge-

ringem Milchfluß, wird, nachdem mit kleinen Beilen in die Stämme eine große Anzahl von etwa 1 cm breiter tiefgehender Schnitte gemacht sind, der aus den Wunden ausstrebende Saft durch chemische Mittel koaguliert. Dies geschieht, indem man die gereinigte Rinde mit einer Säure, vornehmlich Essigsäure, Karbolsäure, Citronensäure, Alaun, Ameisensäure u.a. bestreicht. Der Milchsaft fließt nun an der Rinde herunter, wird durch die Säuren koaguliert und kann nach einigen Tagen abgehoben werden.

Bei der zweiten Methode, bei Bäumen mit starkem Milchfluß, wird der Saft in flüssigem Zustand aufgefangen und getrocknet. Mit einem Beilchen wird der einzelne Baum in erreichbarer Höhe so oft angeschlagen, als er nach der Meinung der Zapfer ertragen kann. Diese Arbeit wiederholt sich an den ersten 3 Tagen, ohne daß die ausfließende Milch gesammelt wird. Es ist also aus der Erfahrung heraus die Notwendigkeit des Reizschnittes bekannt. Nunmehr erst beginnt das eigentliche Zapfen. In handbreiten Abständen schlägt der Zapfer täglich einen schräggeführten Schnitt in die einzelnen Pflanzen und schiebt unter die Schnittwunde ein kleines Blechnäpfchen, das leicht an der Baumborke hängen bleibt. Der geöffnete Milchkanal fließt etwa 2 Stunden. Dann versiegt die Quelle.

Zum Teil ist früher Raubbau getrieben worden, man fällte Kautschukbäume oder zerschlug Kautschuklianen in Stücke, um auf solche Art die Latex zu gewinnen. Dieser Art der Kautschukgewinnung, wie sie z.B. von den Eingeborenen Kongos betrieben worden ist, haben Verfügungen der europäischen Regierungen ein Ende gemacht.

Die Latex.

Die so gesammelte Latex hat eine Zusammensetzung, die man bis heute noch nicht genau analysieren kann, obgleich man schon seit 1791 (Fourcroy) Analysen der Kautschuklatex vorgenommen hat. Daß die Verschiedenheiten der Gummi liefernden Pflanzen einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Latex haben, ist wohl sicher.

Um ein Beispiel für die Zusammensetzung der Latex zu geben, sei eine Analyse von Clouth über die Latex von Hevea brasiliensis angeführt.

Elastische Bestandteile	32,00 %
Organ. N.haltige "	2,30 "
Mineralische Salze	9,70 "
Harzige Bestandteile	Spuren
Leicht alkalisches Wasser	55/56 ".

Von anderen z.B. Kerbosch sind an derselben Latexart Zyanwasserstoff und auch Acetaldehyd nachgewiesen worden. Auch über den Kautschukgehalt und seine Bestimmung ist man sich nicht einig.

Gewinnung des Kautschuks.

Um nun aus der Latex den Kautschuk zu gewinnen gibt es mehrere Wege. Dieser Vorgang wird kurz mit Koagulation bezeichnet, man ist sich aber zugleich wenig darüber klar, ob dieses Wort den Vorgang umgreift. Man überläßt es nicht der Zeit, um aus der Latex den Kautschuk zur Abscheidung zu bringen, sondern verwendet dazu künstliche Mittel. Kerbosch unterscheidet verschiedene Arten der Koagulation entsprechend den verschiedenen, Kautschuk erzeugenden Ländern. Der meist verbreitete Weg ist wohl der: Über einem großen Räucherfeuer aus den Früchten der Urikapalme werden von den Eingeborenen keulenartige Holzstäbe, die zuvor in die Kautschukmilch getaucht werden, unter ständiger Umdrehung gehalten. Dadurch gerinnt die den Holzstab überziehende Kautschukmilch. Nun wird der Holzstab wieder in die Kautschukmilch getaucht und der Vorgang beginnt von neuem, bis der auf diese Art gewonnene Klumpen am Holzstab groß genug erscheint, um entfernt werden zu können. Je nach der Sorte zeigt der Rohkautschuk schwarzes, helles oder dunkelbraunes Aussehen. Seinen Handelsnamen erhält der Kautschuk gewöhnlich nach seiner Heimat, z.B. Para-Kautschuk, Ceara-Kautschuk, Peru-Kautschuk, Guayalquil-Kautschuk, Kolombia-Kautschuk, Nicaragua-Kautschuk; als der beste gilt bisher der Para-Kautschuk.

Um die Chemie des Kautschukmoleküls haben sich besonders Ditmar und Harries verdient gemacht. Einwandfrei anerkannt sind aber die Resultate der beiden noch nicht. Durch seine Arbeiten über die Ozonide des Kautschuks hat Harries besonders aufklärende Ergebnisse über die Zusammensetzung des Kautschukmoleküls erhalten. Es gelang ihm, durch seine Arbeiten, in denen er Anlagerungsmöglichkeiten des Ozons an Kautschuk-

verbindungen und ihren späteren Zerfall in Läwulinaldehyd und Läwulinsäure nachweisen konnte, auf das Vorhandensein eines Kohlenstoffringes und nicht, wie bis dahin angenommen worden war, einer offenen Kette hinzuweisen.

Um den Rohkautschuk für die Industrie brauchbar zu machen, muß er zuerst noch einen Reinigungsprozeß durchmachen, um die Beimengungen an Wasser, Sand, Rinde usw., zu beseitigen. Die Rohkautschukklumpen werden in Walzwerken unter ständigem Wasserzutritt ausgelaugt und zu dünnen Bändern ausgerollt, getrocknet; jetzt erst werden die Zusätze, die den Kautschuk für seinen späteren Gebrauch günstiger gestalten, hineingewalzt.

Der Kautschuk ist in reinem Zustand durchsichtig, in dicken Lagen gelblich, geschmacklos, spez.Gew.0,925 -0,95, in gewöhnlicher Temperatur weich, bei Kälte hart und steif, in Wasser und Alkohol vollständig unlöslich, löslich dagegen aber in reinem Äther, Chloroform und manchen Ölen (besonders Benzin und Steinkohlenöl), vorsichtig erwärmt wird er weicher und kann bedeutend ausgedehnt werden, bei 125° schmilzt der Kautschuk zu einer klebrigen Masse. Er brennt mit russender Flamme.

Der Prothesenkautschuk, der die verschiedensten Zusätze erhält, um ihn für die zahnärztlichen Maßnahmen erst brauchbar zu machen, hat im Laufe der Zeit die schwierigsten Anschuldigungen durchgemacht. So sind es vor allem die Farben, die schon viele Wissenschaftler zu ihrem Protest veranlaßt haben. Woodmann und auch Bruhat behaupteten, daß der rosa Kautschuk, der mit Zinnober gefärbt ist, auf die Schleimhaut nachteilige Wirkungen ausübt (Kautschuk-Stomatiden, Quecksilbervergiftungen). Diese Ansichten wurden sehr treffend von der Odontologischen Gesellschaft Großbritanniens und ganz besonders von Charles S.Tomes widerlegt, welch letzterer bewies, daß in Zinnoberfabriken seit 30 Jahren kein Vergiftungsfall vorkam, obgleich dort die Arbeiter mit ganz anderen Mengen Zinnober in Berührung kamen,als beim Kauakt von den Prothesen abgerieben wurden. Kautschuk wird ferner mit Zinkweiß, Eisenoxyd, Goldschwefel usw. gefärbt. Betrachtet man die für die Färbung angegebenen Rezepte, so wird man sich leicht denken können, daß durch diese Zusätze die Güte des Kautschuks, besonders in Bezug auf Elastizität,

sehr beeinträchtigt wird. Es seien hier nur die Zusammensetzungen der gebräuchlichsten Kautschuksorten gegeben:

	Teile K	S	Färbe-Mittel	Teile
schwarzer Kautschuk	48	24	gebr.Elfenbein	24
weißer "	48	23	ZnO	48
rosa "	48	24	Zinnober	10
			ZnO	30
roter "	48	24	Zinnober	36
gelber bis brauner	48	24		

Aus diesem Schema läßt sich leicht ersehen, daß für unsere Zwecke der gelblich-braune Kautschuk der beste ist. Wiegand hat in seiner Arbeit „Das Füllstoffproblem und die Grenzflächenenergie zwischen Rohkautschuk und Füllstoffen" gezeigt, daß fein verteilte Füllstoffe verstärkend dadurch wirken, daß sie die Reißfestigkeit erhöhen. Geflockte Füllstoffe machen den Kautschuk härter und wirken dadurch verstärkend, daß sie den Widerstand gegen Einschneiden erhöhen. Sie können auch die Reißfestigkeit erhöhen, aber niemals in so hohem Maße, als wenn der Füllstoff gut benetzt wird. Der Mechanismus der Verstärkung durch Erhöhung der Reißfestigkeit ist dadurch begründet, daß die Füllstoffteilchen als Hindernis wirken, so daß der Riß einen längeren Weg um die Teilchen herum nehmen muß. Infolge dieses Umweges kann die Kraftkomponente in Richtung des Risses klein sein. Infolgedessen kann ein fein verteilter Füllstoff die Reißfestigkeit erhöhen, trotzdem die Bindung zwischen Kautschuk und Füllstoff erheblich schwächer ist als zwischen dem Kautschuk selbst. Die Härte einer Mischung, die ein geflockter Füllstoff enthält, beruht auf der starren Struktur des Füllstoffs.

Der für zahnärztliche Zwecke bestimmte Kautschuk kommt in Form von Platten von etwa 1/2-2 mm Stärke und in einer Größe von ca 15/6 cm in den Handel. Jede Platte liegt zwischen Pausleinen, das einerseits ein Zusammenkleben der Platten verhindert, andererseits die Oxydationsgefahr herabsetzt. Während der sonst industriell oder technisch verwendete Hartkautschuk gewöhnlich fertig von den Fabriken bezogen wird, erhält der Zahnarzt von den Kautschukfabriken ein Erzeugnis geliefert, das er erst selbst in Hartgummi verwandelt. Bahnbrechend für die Herstellung von Ersatzstücken aus Kautschuk waren unbedingt die Bemühun-

gen des amerikanischen Zahnarztes Putnam. Denn er war es, der um die Mitte des vorigen Jahrhunderts durch Vorträge und Demonstrationen sein Verfahren der Zahnärzteschaft der ganzen Welt verständlich machte. Dieses Verfahren, Kautschuk als Plattenbasis zu vulkanisieren, brachte eine völlige Umwälzung in der Zahnersatzkunde mit sich, da es in fast allen Fällen, in denen Ersatz nötig war, angewandt werden konnte und infolge seiner leichten Anwendbarkeit in kürzester Frist Allgemeingut sämtlicher Zahnärzte geworden war. Der Kautschuk und seine Vulkanisation waren an sich schon früher bekannt, nur seine Verwendung in der Zahnheilkunde war etwas Neues und das Verdienst, den Kautschuk und das Vulkanisierverfahren in der Zahnheilkunde eingeführt zu haben, gebührt Putnam.

Vulkanisation.

Mit dem Vulkanisieren nahm die Kautschuk-Industrie ihren Aufschwung. Drei Länder streiten sich um die Ehre der Erfindung, es ist aber unzweifelhaft der deutsche Doktor Lüdersdorf, der sie 1832 machte. Sie gelangte aber nicht eher zur Geltung, bis sie in Nordamerika durch Goodyear erweitert und Ende der 1840er Jahre in die Praxis eingeführt wurde. Das Jahr 1851 kann als das der Geburt der Kautschukindustrie gelten. Im Glasplalast zu London hatte Goodyear eine unglaubliche Mannigfaltigkeit von Gegenständen ausgestellt. Das Vulkanisieren, diejenige Erfindung,die die gesteigerte Verwendbarkeit des Kautschuks bedingte, ist die Verbindung desselben mit Schwefel. Es gibt eine Kalt- und Heißvulkanisation. Die Kaltvulkanisation stammt von Alexanders Parkes 1846. 40 Teile Schwefelkohlenstoff vermischt mit möglichst neutralem Schwefelchlorür. Nachdem diese Mischung gut verrührt ist, wird der Kautschuk in diese gelegt, wo er je nach Dicke längere oder kürzere Zeit verbleibt. Nach 1-2 Min. nimmt man den Kautschuk heraus und bringt ihn in einen auf 80°F erhitzten Trockenschrank. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wäscht man den Kautschuk in Wasser, dem Ätzkali oder Ätznatron zugesetzt ist - auf 1 Liter 50 g Ätzkali - läßt ihn etwa 1 Std. kochen und dann trocknen.

Wichtiger ist aber das sog. Heißvulkanisieren. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man den mit 3-15 % Schwefel vermischten Kautschuk auf

125-165°C während einer Zeit, die von der Menge des Schwefelzusatzes, der Rohgummisorte und den sonstigen Beimengungen (z.B. Farbemittel) abhängt, erhitzt.

Bevor ich zur Theorie der Vulkanisation übergehe, sei hier noch auf einen vielfach in zahnärztlichen Kreisen bestehenden Irrtum hingewiesen, der darin liegt, daß das Vulkanisieren des Kautschuks erst im zahnärztlichen Laboratorium vorgenommen wird. Tatsächlich stellt aber das Vulkanisieren des Zahnarztes nur den 2ten Teil des Gesamtprozesses der Vulkanisation dar. Es wird hierbei übersehen, daß zum „Vulkanisieren" das Zusetzen von Schwefel zum Kautschuk gehört, das somit den ersten Teil des Vulkanisationsprozesses bildet. Diesem ersten Teil der Vulkanisation wird der Kautschuk schon am Herstellungsort unterworfen, bevor er als Handelsware in die Hände des Zahnarztes gelangt. Das „Vulkanisieren" findet also räumlich getrennt und zu verschiedenen Zeiten statt, ist also ein an und für sich zusammengehöriger Vorgang in zwei Abschnitten, von denen der Zahnarzt nur den letzten ausführt. Da der verarbeitungsfähige Kautschuk, wie wir ihn beziehen, beim Lagern leidet, auch brüchiger wird, so wäre es sehr gut, wenn die Fabriken die einzelnen Packungen mit Ausstellungsdatum versehen würden.

Die Vorgänge bei dem Schwefelungsprozeß der Vulkanisation sind zwar zuerst von Weber untersucht worden. Auf Grund seiner Analysen bei der Heißluftvulkanisation setzte er als höchste Vulkanisierstufe die Formel $(C_{10}H_{16}S_2)_{10}$ und als niedrigste $(C_{10}H_{16})_{10}.S_2$ ein. Im Gegensatz zu der rein konstitutionschemischen Erklärung der Vulkanisationsvorgänge brachte nun 1914 Oswald diese mit der physikalischen und Kolloidchemie in Einklang und erklärte sie als ein Anlagerungsvorgang.

Nach neueren Untersuchungen aber tritt neben Schwefelabsorption auch chemische Bindung ein. Der oben erwähnte Vorgang ist nun folgendermaßen zu erklären. Die Reaktion zwischen Schwefel und Kautschuk soll durch Addition beider Stoffe erfolgen. Da aber außerdem bei der Addition Wärme erzeugt wird, so erwärmt sich der Kautschuk bei zu plötzlicher Einleitung von Wärme weit über die Temperatur des ihn umgebenden Wassers hinaus bis zu einem Punkte, wo die Addition

durch Substitution unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ersetzt wird. Mit dieser Erklärung stimmen alle sonstigen Erscheinungen beim Poröswerden der Platten überein. Wird die Reaktion vorsichtig eingeleitet, so hat die entstehende Reaktionswärme Zeit, sich gegen die Oberfläche hin auszugleichen, - erhitzt man dagegen zu plötzlich, so wird die gesamte Reaktionswärme auf einmal frei und führt die gefährliche Überhitzung herbei. Das umgebende heiße Wasser muß also gegenüber der Reaktionswärme kühlend wirken. Es leuchtet ein, daß diese Kühlung in dünnen Kautschukplatten leichter vor sich geht als in dicken. Kautschuk ist bekanntlich ein äußerst schlechter Wärmeleiter; der Wärmeausgleich vollzieht sich daher in dickeren Massen sehr langsam, sodaß im Innern der Masse leichter jene Grenze überschritten wird, bei der die Schwefelwasserstoffbildung eintritt. Deshalb ist bei dickeren Platten eine sehr allmähliche Steigerung der Wärme und überhaupt keine so hohe Wärmezufuhr nötig. Bei der Nichtbeachtung dieser Gesetze ist es deshalb eine häufige Erscheinung, daß in derselben Vulkanisation dünne Platten vorzüglich geraten, während dickere Platten derselben Mischung verbrennen, d.h. porös werden. Ferner erklärt sich zwanglos, warum farbige Platten (z.B. rosa) weniger zum Poröswerden neigen als schwarze. Die zum Färben von Kauschuk verwendbaren Metallverbindungen sind sämtlich bessere Wärmeleiter, fördern also den Wärmeausgleich und verringern die Gefahr zu großer Erhitzung im Innern der Kautschukplatten. Die allerneueste Untersuchung Prof.Dr.Gysi's bringt nun völlige Klarheit darüber, ob der Vulkanisationsvorgang ein Additions- oder ein Substitutionsvorgang ist. Er konnte feststellen, daß beide Ansichten richtig sind. Wird die Vulkanisation zwischen 140 und 150°C gehalten, so ist sie ein reiner Additionsvorgang. Das Kautschukmolekül nimmt das Schwefelatom auf, Schwefelwasserstoff wird nicht frei. Bei einer Vulkanisation zwischen 150/170°C findet ein Substitutionsvorgang oder beides statt. Beim Substitutionsvorgang werden bekanntlich Wasserstoffatome abgestoßen und deren Platz durch Schwefelatome eingenommen. Hieraus soll die Lehre gezogen werden, nicht über 150°C zu vulkanisieren, allerdings mit der Verdoppelung der Vulkanisationszeit. Gysis Untersuchungen brachten des ferneren den Nach-

weis, daß beim Vulkanisieren Kautschuk verloren geht. Kautschuk hat von allen festen Körpern den größten Ausdehnungskoeffizienten. Beim Vulkanisieren zeigt es sich nun, daß an dem fertigen Stück nicht nur der Überschuß Kautschuk fehlte, sondern noch ein ziemlich beträchtlicher weiterer Prozentsatz. Dadurch muß natürlich die Platte bis zu einem gewissen Grade an ihrem genauen Sitz beeinträchtigt werden. Nach seinen Angaben beträgt der totale Volumverlust des fertigen vulkanisierten Kautschuks 12,89 %, der sich aus 4,0 % molekularer Schrumpfung und aus 8,85 % Dehnungsverlust zusammensetzt. Die Kautschukschrumpfung an der Gaumenseite vermeidet er dadurch, daß er den roten Kautschuk direkt auf das Modell legt, während die Zungenseite mit Staniol belegt wird. Dieses hat die Eigenschaft, die Schrumpfung nach sich zu ziehen.

Diese Untersuchungen Gysis hat Generotzky dahin zu ergänzen gesucht, indem er das Gewichtsverhältnis vor und nach der Vulkanisation prüfte. Zunächst stellte Generotzky fest, daß es zwischen 110 und 125° zu einer außerordentlichen Dehnung des Kautschuks kam, die etwa mit dem Schwefelungsvorgang bei 125-130°C beendet war. Dann kommt es zu einer molekularen Schrumpfung, die bei der Abkühlung größer wird, und zwar nicht in der Weise, daß die einzelnen Moleküle sich dicht aufeinander legen und hierdurch eine bedeutende Volumabnahme zeitigte, sondern jedes schrumpft nach dem Mittelpunkt zusammen und bewirkt dadurch eine weniger dichte Lagerung der Masse. Um nun die Dehnung des Kautschuks möglichst zu hemmen und dadurch eine dichte Lagerung der Masse zu bewirken, hatte er die Kautschukplatten in eine Gipslage eingebettet. Es war also bei der Vulkanisation und der dabei sich einstellenden Dehnung des Kautschuks ein Ausweichen desselben zwischen die beiden Gipslagen, wie wir bei den vulkanisierten Ersatzstücken täglich feststellen können, nicht möglich. Die vollständig dichten, in eine Gipslage eingebetteten, vorher geglätteten, luftfreien Kautschukplatten zeigten nun nach der Vulkanisation Ausdehnungsvorgänge. Die Oberflächen waren rauh und zeigten reichlich Ausbuchtungen. Der Kautschuk hatte sich in den Gips eingebohrt. Außerdem stellte er mehr oder weniger große Gewichtszunahmen fest, die je nach Färbemitteln zwischen 1 und 3 % schwankten. Im Gegensatz zu Generotzky

hat Stratmann bei seinen Versuchen festgestellt, daß nicht eine Gewichtszunahme, wie bisher angenommen wurde, sondern eine Gewichtsabnahme beim Vulkanisieren bei 165° stattfindet. Beide wissen wohl, daß in allen Fällen Wasser vorübergehend aufgenommen wird. Es müssen nur Mittel und Wege gefunden werden, dasselbe wieder auszuscheiden.

Um nun aus all diesen wissenschaftlichen Untersuchungen für die zahnärztliche Praxis einen Nutzen zu ziehen, sei hier kurz noch auf verschiedene Mängel hingewiesen. Nicht nur der Kautschuk allein bringt uns in unserer Arbeit Ungenauigkeiten, sondern der Fehler liegt weit früher, nämlich im ungenauen Abdruck. Der heute noch überall als einfachster und genauester Abdruck von den meisten Praktikern verwendete ist der Gipsabdruck. Gips hat die Eigenschaft, sich während des Erstarrens und danach auszudehnen, und es ist infolgedessen erklärlich, daß ein Gipsabdruck an seinen dicksten Stellen nicht unbeträchtlich an Ausdehnung gewinnt, so daß schon der Abdruck des Kiefers nicht ganz genau sein kann. Dieser Fehler wird beim Ausgiessen des Abdrucks naturgemäß weiter vergrößert, sodaß das gewonnene Modell nicht mehr völlig der Form und Größe des Kiefers entspricht. Um diesem Mangel, der dem Gips anhaftet, vorzubeugen, beziehentlich ihn einigermaßen zu beseitigen, wird empfohlen, dem Gips Ammoniakalaun zuzusetzen, oder wie heute allgemein üblich, Kochsalz. Dieser Zusatz muß sich natürlich in einem bestimmten Prozentsatz halten, der je nach der Qualität des verwendeten Gipses verschieden ist. Weiterhin ist zu beachten, daß der Gips möglichst wenig gerührt wird, da lange angerührter Gips zwar das Hartwerden beschleunigt, jedoch die Ausdehnung vermehrt. Es ist daher so zu verfahren, daß man den Gips, der dem Wasser zugesetzt wird, und nicht umgekehrt, ziehen läßt, bis er gesättigt ist und ihn dann erst kurz bevor man ihn in den Mund des Patienten bringt, zur Erreichung einer gleichmäßigen Konsistenz kurz umrührt, dasselbe gilt für das Gipsanrühren zum Ausgießen des Abdrucks. Setzt man im weiteren Verlauf des Arbeitsganges den Gips während der Vulkanisation der erhöhten Temperatur im Kessel aus, so tritt eine weitere Expansion ein, die ungefähr ebensoviel beträgt wie die beim Abdruck und beim Ausgießen des Modells zusammengenommen. Da diese Ausdehnung an den dicksten

Gipsstellen, also an den Alveolarrändern, am stärksten ist, so folgt daraus, daß der Alveolarteil, einer oberen Prothese z.B., höher wird als für den Kiefer nötig ist, so daß das Ersatzstück auf dem Gaumen und dessen Mittellinie fest aufsitzt und auf den Alveolarrändern hohl liegt. Dieser Übelstand läßt sich vor allem bei hohen Gaumen gut verfolgen; um hier einen für die Praxis gütigen Ausgleich zu erhalten, bedient man sich des Funktionsabdruckes, bei dem die Gipsschicht dann überall gleich ist und die Expansion dabei keine beträchtliche Rolle spielt.

Das Stopfen in die ausgetrocknete Form hat bessere Resultate ergeben als in die feuchte Form, eine Tatsache, die den Kautschukchemikern schon lange bekannt ist. Verunreinigungen des Präparates, z.B. durch den Schweiß der Hände beim Stopfen, können die Festigkeit beeinträchtigen, ein Gleiches gilt natürlich von Abdruckmasse, Wachs, Vaseline usw. Öfteres Vulkanisieren macht den Kautschuk immer härter, daher sind wiederholte Reparaturen zu vermeiden evtl. abzulehnen. Ist der Kautschuk richtig vulkanisiert, so ist er nur sehr schwer hochglänzend zu polieren. Will man einen solchen Hochglanz haben, so muß man das Präparat höher oder länger vulkanisieren; dann aber leidet die Elastizität, die doch gerade so wertvoll ist. Durch Behandlung der Prothese mit Öl, vor der Politur mit Kreide, kann man den Glanz steigern. Es ist dem Patienten eine genaue Behandlungsmethode anzugeben, denn die Prothese muß pfleglich behandelt werden, wenn sie nicht Sprünge erhalten oder die Oberfläche nicht unnötigerweise leiden soll.

Desinfektion der Kautschukprothesen.

Nicht nur Tuberkulösen, sondern allen Patienten ist die tägliche Reinigung und Desinfektion ihrer Zahnprothesen anzuraten. Ferner sei auch der Hinweis gestattet, daß auch in vielen anderen Fällen der Gehalt der Mundhöhle an pathogenen Keimen vermehrt ist, z.B. bei katarrhalischen Erkrankungen der oberen Luftwege. Wohl die einfachste Art der Keimbekämpfung einer Kautschukprothese ist die mit Hilfe einer Desinfektionslösung. Alle Anforderungen an eine einwandfreie Kautschukprothesendesinfektion erfüllt Clorina (Chloramin-Heyden), das aus Paratoluolsulfonchloramidnatrium besteht und durch Chlorabspaltung sowie

durch Bildung von Sauerstoff im Status nascendi eine starke Desinfektionswirkung entfaltet. Das Präparat kommt in Form von Tabletten à 0,5 in den Handel. Die 0,5 bis 0,8 %ige Lösung vernichtet in drei bis fünf Minuten Staphylo- und Streptokokken, wie bakteriologische Untersuchungen ergeben haben. Bleibt die Prothese über Nacht im Chloraminbad, so ist sie am nächsten Morgen sauber und keimarm. Für empfindliche Patienten kann man auch das wohlriechende Chloramin verwenden, das unter der Bezeichnung Gyneclorina in Form von Tabletten von 0,5 Reinchloramin auf den Arzneimittelmarkt kommt. Während Clorina ein wohlfeiles Präparat ist, kommt der ständige Gebrauch von Gyneclorina etwas teurer.

Anschließend seien noch einige statistische und mechanische Gesichtspunkte beachtet. Es sei hier auf eine Arbeit Lubinskis hingewiesen, die sich mit Metalleinlagen im Kautschuk befaßte. Er beobachtete, daß Kautschukplatten oft schon nach 2 bis 3 Monaten Sprünge aufwiesen. Es handelte sich dabei um partielle obere Prothesen. Die Sprünge hatten ihre Ursache in den Aussparungen vorn an dem an und für sich schon geschwächten Kautschuk. Er empfahl deshalb an diesen Stellen eine Einlage von Viktoriablech nach Zahnarzt Müldener. Der auch von anderer Seite gegebene Rat, den Kautschuk zur Verstärkung an den gefährdeten Stellen mit Einlagen aus Blech oder Draht zu versehen, begegenete Widerspruch durch die Behauptung, daß Einlagen nur dazu dienen, die Elastizität des Kautschuks zu schädigen. Lubinski bewies aber auch hier das Gegenteil und er zeigte in seinem Versuch, in dem er zwei gleichmäßig dicke viereckige Plättchen in Länge von 4 cm und in Breite von 3 cm, wobei er die beiden 4 cm langen Ränder des einen mit einer 3 mm breiten Einlage aus 0,3 mm dickem Randolfblech versah. Dann wurden die 2 Plättchen an den vier Ecken durchbohrt, an unten verknotetem Bindfaden aufgehängt und nach und nach mit Gewichten belastet, die in einem aus starkem Draht über die Mitte des Plättchens gehängten Korbe untergebracht wurden. Das Resultat ergab, daß das Plättchen ohne Einlage zerbrach bei einer Belastung von 49 Pfund, das Plättchen mit Einlage bei 53 Pfund, eine Differenz, die kaum ins Gewicht fällt. Die Versuche beweisen deshalb noch nicht, daß Metall-

einlagen zur Festigung des Kautschuks dienen, aber sie beweisen wenigstens soviel, daß Kautschuk durch Metalleinlagen nicht geschwächt wird.

Zum Schluß sei noch auf eine ganz erhebliche neuartige Verbindung von Gold und Kautschuk hingewiesen. In der heutigen Zeit, die uns zwingt, weitgehendst Rücksicht auf die wirtschaftlichen Verhältnisse unserer Patienten zu nehmen, ist der Kautschuk mehr denn je d e r Grundstoff für Ersatzstücke. Kein anderer Werkstoff in ähnlicher Preislage erfüllt unsere Wünsche auf Verarbeitung, Wiedergabe der genauen Kieferformen, Gaumenzeichnung und Haltbarkeit besser. Andererseits ist es bekannt, daß gerade diesem in der Verarbeitung so geeigneten Material große Mängel anhaften. Von sehr vielen Plattenträgern wird der Geschmack des Kautschuks unangenehm empfunden; das Brennen an den Schleimhäuten mit seinen ungeklärten Ursachen macht uns oft Sorge. Dadurch daß die Gaumenseite wegen der Adhäsion nicht poliert werden kann, ist sie nicht so rein zu halten, wie es aus hygienischen Gründen nötig wäre. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die wirtschaftlichen Vorteile eines Kautschukersatzstückes mit den mechanischen Vorteilen einer Goldplatte zu verbinden. Diese waren jedoch alle mehr oder weniger ein Notbehelf, oder der Mehrpreis war so groß, daß er nicht tragbar war. Bis es der Dental-Gesellschaft Schweigert u.Cie. (Pforzheim) gelungen ist, auf galvanischem Weg die Gaumenseite eines Kautschukstückes mit einem fein mattierten Goldüberzug zu bedecken. Alle die auf diese Weise hergestellen Ersatzstücke waren zur vollen Zufriedenheit ausgefallen. Was den Patienten zuerst besticht, ist das gute Aussehen. Der Metallüberzug ist wirklich fest, metallisch, man braucht keine Angst zu haben, daß bei der geringsten Verletzung der Kautschuk durchsieht. Die feinsten Zeichnungen der Gaumenfalten kommen durch das galvanische Verfahren zur Geltung. Bei guter Pflege behält der Goldüberzug seine Farbe. Vor allem aber ist die gute Adhäsion zu erwähnen. Platten, die vorher zwei Sauger hatten und doch ungenügend hielten, saßen mit diesem neuen Verfahren nach 2 Std. schon so fest, daß sie der Patient kaum entfernen konnte. Das Verfahren ist in seiner Herstellung sehr einfach. Die Kosten einschließlich des Goldes - auch bei großen Platten werden nicht mehr als 1 gr Feingold

gebraucht - sind so gering, daß in Anbetracht der Vorteile der Mehrpreis gegenüber einer Nur-Kautschukplatte in den meisten Fällen nicht in Frage kommen dürfte.

So heftig aber gerade heute in der Zahnheilkunde der Kampf gegen die Nur-Kautschukprothese entbrannt ist, so läßt sich der Werkstoff Kautschuk trotz seiner Mängel nicht aus dem Laboratorium des modernen Zahnarztes verdrängen. Ja, es gibt immer noch Fälle, in denen die Anhänger des V_2A-Stahls, die den Kautschuk so gut wie verdrängt haben, zugeben müssen, daß auch sie ohne ihn nicht auskommen. Ist z.B. die Mundschleimhaut derb und ausgiebig mit Fett gepolstert, so wird die Metallplatte immer gut vertragen. Besteht sie aber aus einer dünnen Mucosa, so ist die Knochenoberfläche leicht palpabel; in diesem Falle werden Metallplatten immer unangenehm empfunden werden. Ganz besonders aber, wenn der Restbestand der natürlichen Zähne eine entsprechende Abstützung nicht mehr gestattet. Der ganze Kaudruck wird somit auf die dünne, wenig kompressible Schleimhaut und den Kiefer- und Alveolarfortsatzknochen übertragen. In diesen Fällen gibt es keine einzelnen Druckstellen, sondern der Patient wird immer angeben, daß der Druck im ganzen Gebiet, wo die Prothese die Schleimhaut bedeckt, als schmerzhaft empfunden wird. Die Schuld liegt daran, daß die zarte Mucosa ohne starke Submucosa zwischen Knochen und Metallplatte zu starken Drucken ausgesetzt ist, und daß das Periost, dieser sehr druckempfindliche Teil, in den Vordergrund gerückt ist. Bei diesen Fällen sind Metallplatten kontraindiziert, hier gibt es für den Zahnarzt nur ein Material, den Kautschuk. Man wird hier die Kautschukbasis noch von Fall zu Fall mit weichbleibendem Kautschuk unterfüttern, um die Prothese für ihren Träger angenehmer zu gestalten. Andererseits gibt es aber auch Fälle, in denen man mit Kautschuk allein nicht auskommt. Jedem Praktiker werden Fälle genug bekannt sein, wo bei einer partiellen Prothese im Unterkiefer der Lingualbügel aus Kautschuk der mechanischen Beanspruchung nicht stand hielt. Die Erklärung hierfür läßt sich kurz an dem Schema von Schnur (Metalltragplattenkonstruktion) erläutern. Er hat in einer Gegenüberstellung von Kautschuk, Aurum und Wipla-Metall gezeigt: daß eine Kautschukplatte von 15 mm Stärke eine Bruchfestigkeit von 5,2 kg/mm^2, eine Aurumplatte eine Bruch-

festigkeit von 43 kg/mm² bei einer Stärke von 4 mm und eine Wiplaplatte eine Bruchfestigkeit von 80 kg/mm² bei einer Stärke von 2 mm besitzt.

Es ist somit Aufgabe eines jeden Praktikers, daß er in dem einzelnen Fall die Auswahl der Eigenschaften der verschiedenen Werkstoffe so trifft, daß das Ergebnis für den Patienten wie für ihn voll und ganz zufriedenstellend ist.

Literaturverzeichnis.

Hartner Fritz, Die Grenzflächenenergie zwischen Kautschuk und Füllstoffen in Kolloidchemischen Beiheften. Bd.29/30 S.83-108.

Misch, Die Fortschr.d.Zahnheilk. VI/2 1930.

Parreidt, Handb.d.Zahnersatzkunde mit Einschluß der Technik des Kiefer-,Gaumen-u.Nasenersatzes. Leipzig 1919.

Deutsche Zahnheilkunde, Wissen und Können. Ein Band zu Ehren von Alfred Gysi. Heft 66.

Ostwald, Kolloidchemische Beihefte 1930.

K.Memmler, "Physik des Kautschuks" von C.Hock i.Handb. d.Kautschukwiss.,Leipzig 1930 Verl.S.Hirzel.

Theodor Russow, Über den Werkstoff "Kautschuk" i.d. zahnärztl.Praxis. Korresp.Bl.Zahnärztl.L III Nr.7 S.275 1929.

Fritz Walter Dous, Der Vulkanisationsprozeß des Kautschuks i.d.Zahnheilk.,seine Fehlerquellen u. Gefahren. Leipzig 1932.

Generotzky Wilhelm, Vorgänge beim Vulkanisieren des Kautschuks. Köln 1932.

Stratmann Paul, Ein Beitrag zur Frage der Gewichtsveränderungen d.Kautschuks b.Vulkanis. Freibg.32.

Schönbeck, Materialienkunde.

Putnam C.S., Über d.Kautschukbasis f.künstl.Zähne,ihre Gesch.u.Vervollkommnung. (Der Zahnarzt XVI Jahrg.1859).

Kantorowicz, Hand.d.Zahnheilk. III.Bd. Bergmann Verl. München 1926.

Kennedy Edward D.D.S., Partielle Zahnprothesen und ihre Herstellung. (Verl.Hermann Meusser Berlin 1932.)

Lebenslauf.

Als Sohn des Philipp Gramlich wurde ich am 6.11.1909 in Mannheim geboren. Nach Versetzung meines Vaters als Lokomotivführer nach Bruchsal besuchte ich dort die Volksschule von 1916, bis ich dann 1920 in die Oberrealschule übertrat, wo ich 1930 meine Reifeprüfung ablegte. Im S.S.1930 immatrikulierte ich mich zum erstenmal als stud. med.dent. in München, wo ich auch Ende des 3.Semesters meine zahnärztliche Vorprüfung ablegte. Im W.S.1932 immatrikulierte ich mich in Heidelberg und bestand dort im Herbst 1933 mein zahnärztliches Staatsexamen. Am 8.Dezember 1933 ließ ich mich in Bruchsal als Zahnarzt nieder.

Herrn Professor Dr. Weissenfels danke ich für die Übernahme des Themas und die tatkräftige Unterstützung.